

Process for preparing quick-dissolving paste on the basis of cellulose ethers and use thereof as wallpaper paste

Patent Number: DE3103338
Publication date: 1982-08-26
Inventor(s): WUEST WILLI DR DIPL CHEM (DE); RAEHSE WILFRIED DR DIPL ING (DE);
LEISCHNER HASSO (DE); KUEHNE NORBERT (DE)
Applicant(s): HENKEL KGAA (DE)
Requested
Patent: DE3103338
Application
Number: DE19813103338 19810131
Priority Number
(s): DE19813103338 19810131
IPC
Classification: C09J3/04
EC Classification: C09J101/26
Equivalents:

Abstract

Quickly dissolving pastes are obtained from pulverulent, optionally partially crosslinked cellulose ethers having a particle size distribution from $90\% < 200 \mu$, preferably at least $90\% < 100 \mu$, by converting them in a granulator in the presence of water into granules having particle sizes from 100 to 600 μ . Preference is given to the particle size range from 200 to 400 μ . The preferred use is for preparing aqueous wallpaper pastes.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 31 03 338 A 1

51 Int. Cl. 3:
C09J3/04

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 31 03 338.5
31. 1. 81
26. 8. 82

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Wüst, Willi, Dr., Dipl.-Chem., 4030 Ratingen, DE; Rähse,
Wilfried, Dr., Dipl.-Ing.; Leischner, Hasso, 4000 Düsseldorf,
DE; Kühne, Norbert, 5657 Haan, DE

54 »Verfahren zur Herstellung von schnell löslichem Kleister auf Basis von Celluloseethern und deren Verwendung als
Tapeutenkleister«

Schnell lösliche Kleister werden erhalten aus pulverförmigen, gegebenenfalls teilvernetzten Celluloseethern mit einer Korngrößenverteilung von 90% < 200 μ , vorzugsweise mindestens 90% < 100 μ , indem man in einer Granuliereinrichtung unter Wasserzusatz sie in ein schnell lösliches Granulat mit Korngrößen von 100 bis 600 μ überführt. Bevorzugt ist der Bereich der Korngrößen von 200 bis 400 μ . Die bevorzugte Verwendung ist der Einsatz zur Herstellung wäßriger Tapeutenkleister.

(31 03 338)

DE 31 03 338 A 1

DE 31 03 338 A 1

310181

3103338

Patentanmeldung D 6250

HENKEL KGaA
ZR-FE/PatentePatentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von schnell löslichem
Kleister auf Basis von Celluloseethern, dadurch
gekennzeichnet, daß pulverförmige, gegebenenfalls
5 teilvernetzte Celluloseether mit einer Teilchen-
größenverteilung von 90 % $< 200 \mu^m$, vorzugsweise
mindestens 90 % $< 100 \mu^m$ in einer Granuliereinrichtung
unter Wasserzusatz in ein schnell lösliches Granulat
mit Korngrößen von 100 bis $600 \mu^m$ überführt werden.
- 10 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das erhaltene Granulat Korngrößen von 200 bis
400 μ^m aufweist.
- 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Behandlung mit einem Dialdehyd,
15 vorzugsweise mit Glyoxal, in der Granuliereinrichtung
vorgenommen wird.
- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß das Granulieren in einer
Wirbelschicht erfolgt.
- 20 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Granulate in einer Preßvor-
richtung in Tabletten, Briketts, Nadeln, Stränge
oder Pellets überführt werden.
- 25 6) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß als Celluloseether Alkyl-,
Alkylhydroxyalkyl- beziehungsweise Carboxyalkyl-
cellulosen oder Mischungen daraus gegebenenfalls
unter Zusatz von Kunststoffdispersionspulver einge-
setzt werden.

...

310101

3103338

Patentanmeldung D 6250

8 2

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- 7) Verwendung der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Produkte als Tapetenkleister.

310131

3103338

Henkelstraße 67

3

4000 Düsseldorf, den 27. Januar 1981

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr.SchOe/Ge

Patentanmeldung

D 6250

"Verfahren zur Herstellung von schnell löslichem
Kleister auf Basis von Celluloseethern und deren Ver-
wendung als Tapetenkleister"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren
5 zur Herstellung von schnell löslichem Kleister, genannt
Instant-Kleister, aus Celluloseethern und gegebenenfalls
weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

Die Herstellung von Kleistern auf Basis von Cellulose-
ethern, die der Zubereitung wäßriger Klebelösungen
10 dienen, ist seit mehr als 30 Jahren bekannt.
Für diesen Zweck wird heute zum Kleben von Tapeten
überwiegend Methylhydroxyethylcellulose oder reine
Methylcellulose eingesetzt. Aufgrund der anwendungs-
technischen Eigenschaften ist ein besonderer Viskosi-
15 tätsbereich bevorzugt, der bei etwa 7 000 bis 12 000
mPa·s in 2-%iger wäßriger Lösung, gemessen mit einem
Brookfield-Viskosimeter bei 20 °C, liegt. Beim
Auflösen darf ein als Kleister anwendbarer Cellulose-
ether keine Klumpen bilden und muß nach kurzer Zeit
20 frei sein von ungelösten Partikeln. Durch verschiedene
Zusätze, beispielsweise während der Aufarbeitung der
Celluloseether bei ihrer Herstellung oder spezielle
Zerkleinerungsmethoden und anschließendes Sieben können
Produkte erhalten werden, die dieses Problem teilweise

...

310181

3103338

Patentanmeldung D 6250

2/4

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- lösen. Eine weitere Verbesserung hinsichtlich des AuflöSENS von Instant-Kleistern wird aber weiterhin angestrebt. Beim derzeitigen Stand der Technik der Herstellung von Instant-Kleistemist es erforderlich,
- 5 den Kleisteransatz etwa 2- bis 3mal jeweils für 15 Sekunden lang aufzurühren, damit eine klare Lösung erhalten wird. Bis zur endgültigen Gebrauchsfertigkeit vergehen dann noch etwa 1/2 bis 1 Stunde.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen
- 10 Kleister auf Basis von Celluloseethern herzustellen, bei dem sowohl die notwendige Zeit des Aufrührens beim Auflösen in Wasser als auch die Zeit bis zur Erzielung der Gebrauchsfähigkeit der Kleisterlösung deutlich reduziert ist.

- 15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß man pulverförmige, gegebenenfalls teilvernetzte Celluloseether mit einer Korngrößenverteilung von 90 % $< 200 \mu^m$, vorzugsweise mindestens 90 % $< 100 \mu^m$, in einer Granuliereinrichtung unter Wasserzusatz in ein
- 20 schnell lösliches Granulat mit Korngrößen von 100 bis $600 \mu^m$ überführt. Bevorzugt ist der Bereich der Korngrößen von 200 bis $400 \mu^m$.

- Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren dient ein wasserlöslicher Celluloseether, der pulver-
- 25 beziehungsweise staubförmig ist. In den meisten Fällen wird man von solchen Feinpulvern ausgehen, die eine Korngröße von 90 % unter $100 \mu^m$ haben.

- Für das Verfahren geeignete Celluloseether sind in erster Linie Methylcellulose und ethoxylierte
- 30 beziehungsweise propoxylierte Methylcellulose.

...

Auch andere kaltwasserlösliche Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose sind geeignete Ausgangsmaterialien. Gemeinsam ist allen für das Verfahren geeigneten Celluloseethern, daß sie auch in untergeordneter Menge
5 neben den Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen noch Carboxyalkylgruppen enthalten können, sofern die gute Löslichkeit in Wasser gegeben ist. Die wasserlöslichen Celluloseether können bereits vor der erfindungsgemäßen Granulierung mit einem Dialdehyd wie Glyoxal behandelt
10 sein.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren kann der unmittelbar nach der Reaktions- und Aufbereitungsstufe zur Verfügung stehende Celluloseether dienen. Er kann ohne weitere Trocknung mit einer
15 Restfeuchte von 30 bis 80 %, vorzugsweise von 35 bis 50 % sowie nach der Trocknung mit einer Restfeuchte von 0,5 bis 25 %, vorzugsweise mit einer Restfeuchte von 7 bis 12 %, in die Granulationsstufe eingesetzt werden.

20 Nach einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt hier die Behandlung mit Dialdehyd, vorzugsweise Glyoxal. Dadurch wird eine gut steuerbare, äußerst gleichmäßige Vernetzung bewirkt. Auch können - wie üblich - während des Granulierens weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden,
25 die zum einen das Granulieren selbst günstig beeinflussen, zum anderen die Kleistereigenschaften verbessern. So ist es möglich, Netzmittel, insbesondere synthetische anionische oder nichtionische (zum Beispiel Ethylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Nonyl-
30 phenol) zuzufügen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere auf Alkyl-, Alkylhydroxyalkyl- beziehungsweise Carboxyalkylcellulose angewandt werden, wobei auch Kunststoffdispersionspulver zugesetzt werden können.

...

310338

3103338

Patentanmeldung D 6250

4/6.

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Zum Granulieren selbst können prinzipiell alle bekannten und üblichen Granuliereinrichtungen verwendet werden. Man kann zum Beispiel in Mischern oder im Wirbelbett arbeiten, wobei sowohl eine kontinuierliche als
5 auch diskontinuierliche Arbeitsweise möglich ist.

Zur Aufarbeitung wird die optimale, das heißt gewünschte Kornfraktion ausgesiebt, das Oberkorn desagglomeriert und wieder dem Sieb zugeführt, während das Unterkorn zur weiteren Granulierung rezirkuliert werden sollte.
10 Wenn bereits vor der Granulierung die Vernetzung erfolgt, sollte auf eine Rückführung verzichtet werden, um extrem gute Löseeigenschaften zu erreichen.

Das granuliertes Pulver ist auf Grund der speziellen Makrostruktur in der Lage, beim Kontakt mit Wasser zu
15 zerfallen und sich sofort zu lösen. Es ist also in der erhaltenen Form unmittelbar gebrauchsfähig und stellt einen hochwertigen Instant-Kleister dar. Dieser nach der vorliegenden Erfindung hergestellte Instant-Kleister besitzt eine etwa dreifach
20 höhere Lösegeschwindigkeit als solche nach dem Stand der Technik und braucht außerdem nur einmal 5 bis 10 Sekunden lang aufgerührt zu werden.

Zur Konfektionierung ist es weiterhin möglich, diesen speziell granulierten Celluloseether durch einen Preß-
25 vorgang in eine Tabletten-, Brikett-, Nadel-, Strang- oder Pelletform zu überführen, ohne daß die guten anwendungstechnischen Eigenschaften verlorengehen. Selbstverständlich muß der Preßdruck sorgfältig ausgewählt werden, um einerseits mechanisch stabile Körper
30 zu erhalten und andererseits die Porenstruktur des Feingranulats nicht zu zerstören. Dies scheint nur mit

...

31.01.81

3103338

Patentanmeldung D 6250

5/7.

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

den Celluloseethern möglich zu sein, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden. Der Instant-Kleister ist in allen Fällen in 5 bis 15 Minuten nach dem Anrühren gebrauchsfertig. Diese Zeit kann über 5 die Ausgangsteilchengröße und über den Umfang der in die Vernetzung in an sich bekannter Weise eingesetzten Dialdehyds gesteuert werden.

Die erfindungsgemäßen Produkte können mit besonderem Vorteil zur Herstellung von Tapetenkleistern eingesetzt 10 werden. Hier machen sich die geschilderten Vorteile der besonders schnellen Löslichkeit und das einfache klumpenfreie Anrühren besonders günstig bemerkbar.

...

310181

3103338

Patentanmeldung D 6250

8

HENKEL KGaA
ZR-FE/PatenteBeispieleBeispiel 1

In einem kontinuierlichen Mischer wurden 500 kg Methylhydroxyethylcellulose mit 40 % Feuchte pro Stunde
5 unter Zusatz von 92,5 kg Wasser, 1,8 kg 40-%iger Glyoxallösung, 0,1 kg 85-%iger Phosphorsäure, 5,4 kg einer 20 %igen wäßrigen Lösung von ethoxyliertem technischem Fettalkohol granuliert. Etwa 50 % des erhaltenen Granulats wiesen den Korngrößenbereich von
10 100 bis 400 μ^m auf. Das Produkt war nach Trocknung auf 10 % Restfeuchte gebrauchsfertig. 50 % der Endviskosität wurden in einem Löseversuch nach knapp 4 Minuten erreicht. Die Endviskosität betrug, gemessen mit dem Brookfield-Viskosimeter bei 20 °C in 2-%iger Lösung,
15 10 800 mPa.s. Die Bestimmung der Substitutionsgrade ergab für $-OCH_3$: 1,45 und für $-OC_2H_5OH$: 0,04.

Beispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Granulat wurde in einer Presse tablettiert. Der Durchmesser der Tabletten betrug
20 25 mm. Nach Einwerfen der Tabletten in Wasser konnte ein augenblicklich einsetzender Zerfall der Tablette beobachtet werden. Der Ansatz brauchte nur einmal fünf Sekunden lang aufgeschlagen zu werden, um eine homogene Lösung zu erreichen. Der Kleister war nach 8 Minuten
25 gebrauchsfertig.

...

310181

3103338

Patentanmeldung D 6250

79.

HENKEL KGaA
ZR-FE/PatenteBeispiel 3

- 300 kg/h Methylhydroxyethylcellulose mit einem Wasser-
gehalt von 2 % und einer Teilchengrößenverteilung
von 97 % $\leq 125 \mu^m$ wurden wie im Beispiel 1, das heißt
5 unter Zusatz der gleichen Mengen an Glyoxallösung,
Phosphorsäure und 5,4 kg einer 20-%igen wäßrigen
Lösung von ethoxyliertem technischem Fettalkohol,
aber unter Zugabe von 166 kg Wasser, granuliert.
Nach Trocknung auf 8 % Restfeuchte und Aussiebung der
10 Kornfraktion von 200 bis $400 \mu^m$ konnte im Löseversuch
ein gebrauchsfertiger Kleister bereits nach 6 Minuten
Lösezeit erhalten werden. Die Endviskosität und die
Substitutionsgrade entsprechen den im Beispiel 1 ge-
nannten Werten, da der gleiche Celluloseether einge-
15 setzt wurde. Die Klebequalität des Kleisters unterscheidet
sich nicht von der, wie sie durch Kleister, die nach
dem Stand der Technik hergestellt werden, erreicht
werden kann.

...